Die Grignard-Verbindungen dihalogenierter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe

---

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gustav Heintke

aus Freystadt NS.

Referent:
Prof. Dr.-Ing. E. Ferber

Korreferent:
Prof. Dr. W. Hückel

Tag der mündlichen Prüfung 20. Februar 1939

1939

Tageblatt-Druckerei G. m. b. H., Waldenburg (Schles.)

*46879

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich bei der Anfertigung dieser Arbeit keine unerlaubten Hilfsmittel verwendet habe.

Breslau, den 20. Januar 1939.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A Theoretischer Teil . . . . . 7—20

B Experimenteller Teil: . . . . . 21—42

1. Hydrierung von Hydrochinon . . . . . 21—27
2. Darstellung von 1,4-Dichlorcyclohexan . . . . . 27—28
3. Darstellung von 1,4-Dibromcyclohexan . . . . . 28—29
4. Darstellung von 1,4-Chlorbromcyclohexan . . . . . 29—30
5. Darstellung der Grignardverbindung des Chlorcyclohexans und ihre Zersetzung mit verdünnter Säure . . . . . 30—31
6. Darstellung der Grignardverbindung des 1,4-Dichlorcyclohexans und ihre Zersetzung mit verdünnter Säure . . . . . 32—33
7. Umsetzung von Cyclohexylchlorid mit Magnesium und Kohlensäure . . . . . 34—35
8. Umsetzung von 1,4-Dichlorcyclohexan mit Magnesium und Kohlensäure . . . . . 35—39
9. Umsetzung von 1,4-Dibromcyclohexan mit Magnesium und Kohlensäure 39
10. Umsetzung von 1,4-Chlorbromcyclohexan mit Magnesium und Kohlensäure . . . . . 40—42

C Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . . 43—44

A. Theoretischer Teil

Ueber die Einwirkung von Magnesium auf *di*halogenierte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und der aromatischen Reihe ist verhältnismäßig wenig bekannt.[1])

Die mehrfach halogenierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe wurden auf ihre Reaktionen gegenüber Magnesium überhaupt noch nicht systematisch untersucht, obwohl gerade hier die Verwendung der magnesiumorganischen Verbindungen für Synthesen von großem Interesse wäre. Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu prüfen, wie sich gewisse Dihalogenverbindungen des Cyclohexans gegenüber Magnesium verhalten, und ob die Umsetzungsprodukte für weitere Synthesen verwendbar sind.

Aus den spärlichen Literaturangaben, welche über die Einwirkung von Magnesium auf Dihalogenderivate in der aliphatischen und aromatischen Reihe vorhanden sind, ergibt sich, daß sich diese Halogenide in ihrer Reaktionsweise gegenüber Magnesium recht verschieden verhalten.

Bei der Einwirkung von Magnesium auf Methylenjodid z. B. reagiert das Halogenid mit 2 Atomen Magnesium:

$$CH_2J_2 + 2\ Mg = JMgCH_2MgJ.$$

Bei der Zersetzung mit Wasser bildet sich Methan[2]), bei der Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester erhält *Emschwiller*[3]) Malonester. *Grignard*[4]) beobachtete, daß Aethylenbromid mit Magnesium unter Bromabspaltung und Bildung von Aethylen reagiert. Dagegen gelang es *Bischoff*[5]) durch Verwendung von absolutem Aether 2 Moleküle Magnesium mit einem Molekül Aethylenbromid zur Auflösung zu bringen. 1,3 Dibrompropan wird nach Versuchen von *Zelinski* und *Gutt*[6]) zum allergrößten Teil in Cyclopropan und Propylen übergeführt.

---

[1]) Ahrens u. Stapler B. 38, 1296, 3259 (1905)
[2]) G. Emschwiller C. r. 183, 665 (1926)
[3]) G. Emschwiller C. r. 188, 1555 (1929)
[4]) Grignard u. Tissier C r. 132, 835 (1901)
[5]) Bischoff B. 38, 2078 (1903)
[6]) Zelinski u. Gutt B. 40, 3049 (1907)

Neben der Bildung dieses cyclischen Kohlenwasserstoffes und des Olefins von gleicher Kohlenstoffzahl wie das Ausgangsmaterial beobachteten *Zelinski* und *Gutt* ferner in geringer Ausbeute die Bildung der Dimagnesiumverbindung des Hexamethylendibromids, also der Magnesiumverbindung mit doppelter Kohlenstoffzahl. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf diese Organomagnesiumverbindung entstand Korksäure. Die Bildung von Glutarsäure, die bei der Zersetzung der Dimagnesiumverbindung des Dibrompropans vorauszusehen war, trat nicht ein. Die Wurtzsche Synthese, die beim Dibrompropan nur in geringem Maße zu beobachten ist, tritt bei den höheren Homologen in den Vordergrund. Vom Tetramethylendibromid ab hört nach *J. v. Braun* und *W. Sobecki*[7]) die Bildung eines cyclischen bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffes vollständig auf. Neben der Verkettung von zwei oder mehr Molekülen des Dihalogenides, der Bildung der endständigen Bromide von höheren Homologen, bilden sich in ungefähr gleicher Menge die normalen Dimagnesiumderivate. Bei der Umsetzung mit 1,5 Dibrompentan z. B. konnten *J. v. Braun* und *Sobecki* neben $BrMgC_5H_{10}MgBr$ (50%) auch die Grignardverbindungen des n-Dekans (15%), Pentadekans (10%) und Eikosans nachweisen. Dieselbe Reaktionsweise stellte *Zappi*[8]) bei dem 1,5-Dichlorpentan fest.

Von den Halogeniden der aromatischen Reihe untersuchte *Bodroux*[9]) als Erster die Magnesiumverbindungen des Dibrombenzols. Nach seinen Angaben reagiert nur 1 Atom Magnesium mit dem Halogenid unter Bildung der Organomagnesiumverbindung $Br.C_6H_4.MgBr$. Bei der Zersetzung der Grignardverbindung mit Wasser erhält er Brombenzol und kleine Mengen Dibromdiphenyl. 1,4 Chlorbrombenzol gibt Chlorphenylmagnesiumbromid. p. Dichlorbenzol reagiert nicht. *Houben*[10]) sowie *Gomberg* und *Cone*[11]) fanden, daß sich 1,4 Bromjod- und 1,4 Chlorjodbenzol in Brom- bzw. Chlorphenylmagnesiumjodid überführen lassen. *Mihailescu*[12]) und *Pink*[13]) bestätigen im wesentlichen diese Versuche von *Bodroux* sowie von *Gomberg*. *Pink* findet bei der Zersetzung der Grignardverbindung des Dibrombenzols mit verdünnter Säure „geringe Mengen Benzol, die auf die Bildung von Spuren

[7]) J. v. Braun u. W. Sobecki B. 44, 1918 (1911)
[8]) E Zappi Bl. (4) 19, 247 (1916). C. 1916 II, 660
[9]) Bodroux C. r. 136, 1139 (1903). C. 1903 I, 1403
[10]) Houben B. 38, 2759 (1903)
[11]) Gomberg u. Cone B. 39, 3274 (1906)
[12]) Mihailescu u. Caragea Bull. Sect. scient. Acad. Raumaine 12 4/5 7—18 (1929)
[13]) Pink Journ. Chem. Soc. London 123, 3418—20 (1923)

der Dimagnesiumverbindung deuten". Nach *Bruhat* und *Thomas*[14]) werden beim 1,4 Dijodbenzol von 2 Atomen Magnesium 78—80% Mg gelöst. Die Zerlegung mit Wasser lieferte kein C_6H_5J, sondern Benzol und harzige Substanzen. *Salkind*[15]) beweist beim Dibrombenzol, daß ein Molekül Dibromid ca. 1,7 Mol Mg aufzulösen vermag, was von *Gilmann* und *Jones*[16]) eingehend untersucht wurde. Sie erhalten bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Magnesium (mit 12,75% Cu legiert) und nachfolgender Umsetzung mit Kohlensäure eine ungefähre Ausbeute an Therophtalsäure von 23,5%. Diese Säure war allerdings nicht in reinem Zustande zu erhalten.

In der hydroaromatischen Reihe ist die Einwirkung von Magnesium auf die Monohalogenderivate des Cyclohexans bereits eingehend untersucht worden. So bildet sich bei der Reaktion von Magnesium mit Cyclohexylchlorid das Cyclohexylmagnesiumchlorid mit einer Ausbeute bis zu 95%.[17]) Die Reaktion dieser Grignardverbindung mit Acetaldehyd ergibt Cyclohexylmethylcarbinol,[18]) die Einwirkung von trockenem Sauerstoff Cyclohexanol[19]) und Kohlendioxyd bildet mit dieser magnesiumorganischen Verbindung Hexahydrobenzoesäure.[20])

Dagegen ist über das Verhalten dihalogenierter Körper der Cyclohexanreihe in der Literatur nichts bekannt. Die Lösung dieser letzteren Frage wurde daher von uns in Angriff genommen.

Als Ausgangsmaterial zur *Herstellung der Dihalogenverbindungen* wählten wir das Cyclohexan-1,4-diol, den Chinit. Die präparative Darstellung dieses erfolgte durch Hydrierung des entsprechenden Dioxybenzols, des Hydrochinons.

Versuche in unserem Institut, Hydrochinon mit kolloidalem Platin zu hydrieren, bestätigten die Versuche von *Packendorf*[21]), der die Hydrierung des Hydrochinons mit Platinoxyd vorgenommen und dabei als Endprodukt Cyclohexan und Cyclohexanol erhalten hatte. Chinit war bei dieser Reaktion nicht entstanden.

---

[14]) Bruhat u. Thomas C. r. 181, 218 (1923). C. r 183. 297—99 (1925)
[15]) Salkind u. Bogowina Journ. russ. phys. chem. Ges. 59, 1013 (1927)
[16]) Gilmann u. Jones Rec. Trav. chim Pays Bas 48. 597—602 (1929)
[17]) Gilmann u. Zoellner Jour. Am. Soc. 53. 1945—48 (1931)
[18]) Bouveault Bl. (3) 29. 1056 (1903)
Zelinski Bl. (4) 2, 1122 (1907)
[19]) Sabatier A. ch. (8) 10. 535 (1907)
[20]) Zelinski B. 35. 2688. DRP 151, 880 (1900)
Bouveault Bl. (3) 31. 749 (1905)
Gilmann u Zoellner Jour Am. Soc. 53, 1945—48 (1931)
[21]) Packendorf B. 68, 1251 (1935)

Hydrierung von Hydrochinon

Nach *Senderens* und *Aboulenc*[22]) erhält man Chinit durch Hydrierung von Hydrochinon mit Wasserstoff unter 30 kg/qcm Druck bei 130° in alkoholischer und bei 115° in wässeriger Lösung. Der zur Hydrierung angewandte Katalysator wurde hier nach der Methode von *Kelber*[23]) hergestellt, und zwar durch Fällen einer Nickelsulfatlösung mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Floridin, Entfernen der wasserlöslichen Substanzen durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Reduzieren im Wasserstoffstrom bei 450°. Auch *Staiger* und *Staudinger*[24]) verwenden zur Herstellung von Chinit diesen Katalysator und hydrieren bei 200° und 150 Atü. 72 gr. Hydrochinon in Gegenwart von sehr großen Mengen Katalysator (15 gr. Nickel) quantitativ zu cis-Chinit.

Die Anwendung dieser Arbeitsweise war uns schon deshalb nicht möglich, weil uns ein Autoklav mit den notwendigen Dimensionen nicht zur Verfügung stand. Es mußte deshalb nach einem Katalysator gesucht werden, der bei 140° und höchstens 80 Atü. größere Mengen Hydrochinon quantitativ zu Chinit hydrierte.

Bei dem nach Kelber hergestellten Katalysator gelingt es erst nach langem Dialysieren, den Alkaligehalt zu beseitigen, außerdem ist eine gleichmäßige Verteilung des Nickels auf dem Träger nicht zu erreichen, da bei dem Waschen mit Wasser das Nickelcarbonat vom Träger heruntergespült wird. Nach eingehenden Versuchen bewährte sich am besten ein Katalysator, der durch Aufspritzen von Nickelnitratlösung auf einen Träger und anschließendes Reduzieren des Nitrats im Wasserstoffstrom bei 375° hergestellt wurde. Bimssteinpulver und Silikagel eigneten sich nicht, da sie sich in der Bombe absetzten und zusammenbackten (1)*). Wir verwandten daher als Trägersubstanz granulierte Kohle (Carbo medicinalis von Merck). Bei der Reduktion des Nitrats wurden die entweichenden Stickoxyde bis zum Ammoniak reduziert und das Ammoniak durch Wasserstoff verdrängt. Die Reduktion wurde solange durchgeführt, bis am Ende des Katalysatorrohres kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden konnte, dann war auch der Katalysator voll-

---

[22]) Senderens u. Aboulenc C r. 173, 1365—67 (1921)
[23]) C. Kelber B. 49, 60 (1916)
[24]) Staiger u. Staudinger Lieb. Ann. Chem. 517, 72 (1935)

*) Die in Klammern gesetzten Zahlen sind die Nummern der Versuche im experimentellen Teil.

kommen reduziert (2). Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrom wurde er dann unter Einleiten von Stickstoff zu der alkoholischen Hydrochinonlösung hinzugegeben. An der Luft kommt dieser hochaktive Katalysator zum Glühen und ist dann für die Hydrierung nicht mehr verwendbar. Mit 15 gr dieses Katalysators (d. h. 3 gr Nickel) gelang es in mehreren Versuchen, durchschnittlich 220 gr Hydrochinon in 12—16 Stunden quantitativ zu Chinit vom Schmelzpunkt 102,5°**) zu hydrieren (3). Dieses Rohprodukt, welches in der Hauptmenge aus cis-Chinit bestand, enthielt nur wenige Prozente an trans-Verbindung. In einem Versuch reichten sogar 3 gr Nickel aus, um 331 gr (3 Mol) Hydrochinon zu hydrieren (4).

Halogenderivate des Chinits

Dichlorderivate des Cyclohexans waren zuerst von *Jonney* und *Fortey*[25]) und *Sabatier* und *Mailhe*[26]) durch Einwirken von Chlor auf Cyclohexan hergestellt worden. Da aber diese Autoren über die Stellung der Halogene im Molekül nichts angeben, wurden für die Herstellung der für unsere Arbeit notwendigen beiden isomeren 1,4 Dichlorcyclohexane die Veröffentlichung von *Palfray* und *Rothstein*[27]) zugrunde gelegt, die als Ausgangsmaterial das 1,4 Cyclohexandiol, Chinit, gewählt hatten. Die beiden isomeren 1,4 *Dibromcyclohexane,* die kristallisierte trans- und die flüssige cis-Verbindung dagegen hatte lange Zeit vorher *Bayer*[28]) hergestellt.

Bei der Herstellung der *Dichlorderivate des Chinits* sowie des 1,3 Cyclohexandiols, des Resorcits, fanden *Palfray* und *Rothstein*[29]), daß die aus beiden Ausgangsmaterialien erhaltenen Produkte in ihren chemischen Konstanten vollkommen übereinstimmten. Da als Nebenprodukt immer Cyclohexan (3)-ol-(1) und Cyclohexadien (1,3) auftraten, erklärten die Verfasser den Reaktionsmechanismus der Chlorierung so, daß zuerst teilweise Wasserabspaltung (Dehydratisierung) und darauf an die gebildete Doppelbindung eine Addition von Halogenwasserstoff erfolge, wobei in allen Fällen das Halogen an dieselbe Stelle tritt, und zwar immer in p-Stellung.

**) Die angegebenen Schmelz- u. Siedepunkte sind unkorrigierte Werte

[25]) Jonney u. Fortey Am. Soc. 73, 943 (1897)
[26]) Sabatier u. Mailhe C. r. 137, 241 (1903)
[27]) Palfray u. Rothstein C. r. 189, 701—03 (1929)
[28]) Bayer A. 278, 94 (1894)
[29]) Palfray u. Rothstein C. r. 190, 89—91 (1930)

Als Vorschrift zur Darstellung der Halogencyclohexane geben *Palfray* und *Rothstein* nur an: „Man erhitzt Chinit im geschlossenen Gefäß mit 3 Mol Halogenwasserstoff 6 Stunden auf 100° (6). Bei Anwendung von 1,5 Mol HCl erhält man größere Mengen an Monohalogenverbindung (Chlorcyclohexanol)" (5).

Bei unseren Versuchen zeigte sich, daß diese Herstellungsweise schlechte Ausbeuten ergab. Und zwar war der Anteil an ungesättigten Cyclohexanderivaten (Cyclohexadien), die sich zum großen Teil zu Harz polymerisiert hatten, sehr groß. Der Harzanteil betrug bei manchen Versuchen bis zu 30%. Auf diese Weise ließen sich, wie die Versuche zeigten, größere Mengen von Chlorcyclohexanol und Dichlorcyclohexan nicht gewinnen. Da wir für die späteren Umsetzungen mit Magnesium verhältnismäßig große Mengen an Dichlorcyclohexan benötigten, untersuchten wir systematisch die Einwirkung von Salzsäure auf Chinit.

In dem ersten Versuch wurde Chinit in konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Salzsäuregas auf dem Wasserbad erhitzt (7). Dabei bildete sich fast reines Chlorcyclohexanol, wenig Dichlorcyclohexan. In weiteren Versuchen hatte sich gezeigt, daß bei der Herstellung von Chlorcyclohexanol gewöhnlicher Druck und geringe Salzsäurekonzentration, bei der Herstellung des Dichlorcyclohexans dagegen möglichst hohe Salzsäurekonzentrationen (d. h. also Arbeiten unter Druck) angewandt werden mußten. Die Herstellung der Chlorverbindung des Chinits verläuft praktisch demnach in zwei Stufen: Erstens verhältnismäßig leichte Substitution einer Hydroxylgruppe unter Bildung von Chlorcyclohexanol, zweitens Einwirken von konz. Salzsäure bei 100° und unter Druck, weitere Substitution des gebildeten Chlorcyclohexanols und Bildung des Dichlorcyclohexans. Ueber den inneren Mechanismus der Reaktion soll damit kein Urteil abgegeben werden, da damit die Bildung des 1,4-Dichlorderivats aus Chinit und Resorcit nicht erklärt wird. Zu diesem Resultat kamen wir auch durch folgende Ueberlegung:

Bezeichnen wir in der Gleichung

$$C_6H_{10}(OH)_2 + 2HCl = C_6H_{10}Cl_2 + 2H_2O$$

die für die Chlorierung maßgebend ist,

die Konzentration an $C_6H_{10}(OH)_2$ mit c_1
an HCl mit c_2
an $C_6H_{10}Cl_2$ mit c_3
an H_2O mit c_4 und ist P der Gesamtdruck,

so ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$Kp = \frac{[c_1 P]\ [c_2 P]^2}{[c_3 P]\ [c_4 P]^2} = \frac{c_1 \cdot c_2{}^2 P^3}{c_3 \cdot c_4{}^2 P^3} : c_3 = \frac{c_1 \cdot c_2{}^2}{Kp \cdot c_4{}^2}$$

d. h. die Konzentration des entstehenden $C_6H_{10}Cl_2$ ist proportional der Konzentration an c_1 (Chinit), dem Quadrat von c_2 (HCl), und umgekehrt proportional dem Quadrat des gebildeten c_4 (Wasser).

Da bei der Substitution der beiden OH-Gruppen durch Cl eine Temperatur von mindestens 100° angewandt werden muß, die Konzentration an HCl in wässeriger Lösung bei dieser Temperatur gering ist, mußte unter Druck gearbeitet und nach einiger Zeit erneut Salzsäuregas eingeleitet werden (8). Auf diesem Wege konnten die Ausbeuten an Dichlorcyclohexan von 25% (nach Palfray und Rothstein) auf 63% gesteigert werden. Der Harzanteil war fast vollkommen verschwunden.

Dieselbe Ueberlegung und Herstellungsweise gilt analog für die *Darstellung des 1,4-Dibromcyclohexans* (9). Bei diesen Versuchen wurde eine Ausbeute von 38% erreicht.

Das Ausgangsmaterial für *das 1,4-Chlorbromcyclohexan,* welches erstmalig dargestellt wurde (10), bildete das 1,4-Chlorcyclohexanol vom $Kp_{12\,mm}$ 105°. Versuche der Bromierung dieses Produktes mit 30-, 40- und 50%iger Bromwasserstoffsäure bei 100° führten nicht zum Ziele. Chlorcyclohexanol mischt sich mit Säure von diesen Konzentrationen nicht. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure mischt es sich vollkommen. Durch Erhitzen auf 100° im Bombenrohr wurde die Hydroxylgruppe vollständig durch Brom ersetzt. Das entstandene 1,4-Chlorbromcyclohexan war äußerlich durch Geruch und Aussehen nicht vom Dibromcyclohexan zu unterscheiden. Es wurde ebenfalls in zwei stereoisomeren Formen, einer flüssigen cis- und einer in rechteckigen Platten kristallisierenden trans-Form erhalten. Der Siedepunkt war 94/95° bei 10 mm Druck. Der Schmelzpunkt der trans-Verbindung nach Umkristallisieren aus Ligroin betrug 98/99°. Chlor- und Bromgehalt, ferner der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Verbindung, sowie das Molekulargewicht stimmten mit den theoretischen Werten überein.

Reaktion der Dihalogencyclohexane mit Magnesium

Um für die Umsetzung der Dihalogencyclohexane mit Magnesium die günstigsten Bedingungen und auch eine geeignete Apparatur festzulegen, wurden zuerst die bereits in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Cyclohexylchlorid mit Magnesium und dessen Zersetzung mit Wasser vorgenommen. (11)

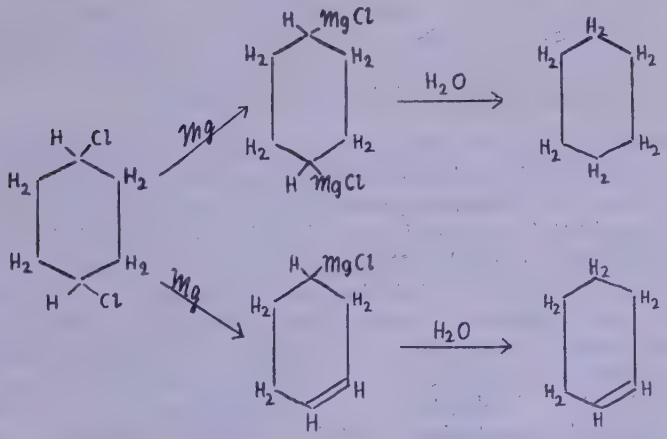
Die Darstellung von Cyclohexylmagnesiumchlorid ist, wie bereits erwähnt, seit langem von *Borsche* und *Lange*[30]), *Sabatier* und *Mailhe*[31]) *beschrieben.* In neuerer Zeit hat sich besonders *Henry Gilmann*[32]) mit der Herstellung dieses Körpers befaßt. Nach seiner Vorschrift gelingt es, das Chlorid mit einer Ausbeute von 92 bis 95% mit Magnesium umzusetzen. Die Zersetzung des gebildeten Cyclohexylmagnesiumchlorids mit Wasser oder verdünnter Säure ergibt Cyclohexan. Als Nebenprodukt entsteht gemäß der Wurtzschen Reaktion Dicyclohexan. Dabei übernimmt das metallische Magnesium die Rolle des Natriums.

Bei unseren Versuchen betrug, nachdem eine geeignete Versuchsanordnung gefunden war, die Ausbeute an Cyclohexan 74,5%, an Dicyclohexan 5,5%. Da bei der Destillation ein Gemisch von Cyclohexan und Aether zwischen 41—45° überging, war es außerordentlich schwer, Cyclohexan von Aether quantitativ zu trennen. Ein kleiner Teil des Cyclohexans geht stets mit dem Aether über, trotz vorsichtigstem Fraktionieren über hoher Widmerspirale, so daß die wirkliche Ausbeute an Cyclohexan noch etwas über dem angegebenen Wert liegt. Sehr wichtig bei der Durchführung der Reaktion ist das Arbeiten in einer trockenen Stickstoffatmosphäre unter Rühren und vollkommenem Luft- und Feuchtigkeitsabschluß. Diese Bedingung war auch die Voraussetzung für die folgenden Umsetzungen:

Die Reaktion von *1,4 Dichlorcyclohexan* mit Magnesium verläuft glatt (12). Jedoch wirkt das in p-Stellung stehende Chloratom stark hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Zur Anwendung kam ein durch Reiben in einer warmen Reibschale aktiviertes Magnesium (Mg-Späne nach Grignard, Schering-Kahlbaum). In jedem Falle mußte die Reaktion durch Zugeben eines Körnchens Jod katalysiert werden, dann setzte nach kurzer Zeit ein schwaches Sieden des Aethers ein, das durch Zutropfenlassen

[30]) Borsche u. Lange B. 38, 2766 (1905)
[31]) Sabatier u. Mailhe A. chem. 10, 535 (1907)
[32]) Gilmann u. Zoellner Journ. Am. Chem. Soc. 53, 1945—48 (1931)

des Dichlorproduktes in Gang erhalten wurde. Durch 1 Mol Dichlorcyclohexan konnten jedoch in keinem Falle, trotz sehr langer Reaktionszeit, 2 Atome Magnesium in Lösung gebracht werden. Zur Bestimmung der übriggebliebenen Menge metallischen Magnesiums wurde dieses durch verdünnte Salzsäure zersetzt und der dabei entwickelte Wasserstoff gemessen und analysiert. Danach waren 75,4% von den 2 Atomen Magnesium mit dem Dichlorid umgesetzt worden. Die Aufarbeitung des öligen Produktes, welches nach der Zersetzung der Organomagnesiumverbindung mit Wasser entstanden war, ergab neben einem Gemisch hochsiedender Produkte in den Fraktionen 40—85° Cyclohexan und Cyclohexen. Die Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe erfolgte durch Bromieren des Cyclohexens und Abdestillieren des Cyclohexans vom hochsiedenden 1,2-Dibromcyclohexan. Cyclohexan ist aus der Dimagnesiumverbindung des Dicyclohexans und Cyclohexen aus dem Cyclohexenylmagnesiumchlorid durch hydrolytische Zersetzung hervorgegangen. Das letztere ist durch Abspaltung eines HCl-Moleküls und Bildung einer 3,4-Doppelbindung unter der Einwirkung des metallischen Magnesiums zu erklären. In diesem Falle hat nur ein Chloratom eine Organomagnesiumverbindung gebildet.



Jedoch besteht bei diesem Versuch auch die Möglichkeit, daß das Cyclohexan aus dem Cyclohexen und Aufhydrieren der Doppelbindung durch den bei der Zersetzung des überschüssigen Magnesiums gebildeten Wasserstoff in statu nascendi entstanden ist. Deshalb wurde in einem neuen Versuch die gebildete Grignardverbindung vor der Zersetzung mit verdünnter Säure von den Magnesiumspänen im Stickstoffstrom abfiltriert. Es wurden dabei einige

Gramm einer Flüssigkeit (Fraktion 76—80°), die kein Brom mehr addierte, isoliert. Es gelang aber nicht, sie als Cyclohexan zu identifizieren, weil sie wahrscheinlich, durch geringe Mengen Aether verunreinigt, nicht konstant bei 80° siedete. Vor allem war auch eine genaue mengenmäßige Bestimmung auf diesem Wege nicht möglich.

Aus diesem Grunde wurde in einer neuen Versuchsreihe, die über die Stufe der Carbonsäuren führte, versucht, Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Vor allem schien eine mengenmäßige Erfassung der Reaktionsprodukte dadurch erleichtert, daß die nach der Zersetzung mit Wasser als Endprodukt in Frage kommenden Säuren zum Teil als kristallisierte Körper in ihrer cis- und trans-Form bereits bekannt waren. So ist die Darstellung der Hexahydrobenzoesäure aus Cyclohexylmagnesiumjodid bereits von *Bucherer*[33]) beschrieben worden. In einer neueren Arbeit erhielt *H. Gilmann*[34]) Hexahydrobenzoesäure aus Cyclohexylchlorid, Magnesium und Kohlensäure in einer Ausbeute von 85%.

Auch bei dieser Reaktion bilden sich Nebenprodukte. Ihre Entstehung liegt darin begründet, daß wegen der geringen Löslichkeit der Kohlensäure im Aether die Bildung des Anlagerungsproduktes nur langsam erfolgt und dieses daher genügend Zeit hat, sich mit noch freiem Organomagnesiumhalogenid unter Bildung eines Ketons und tertiären Alkohols umzusetzen (3).

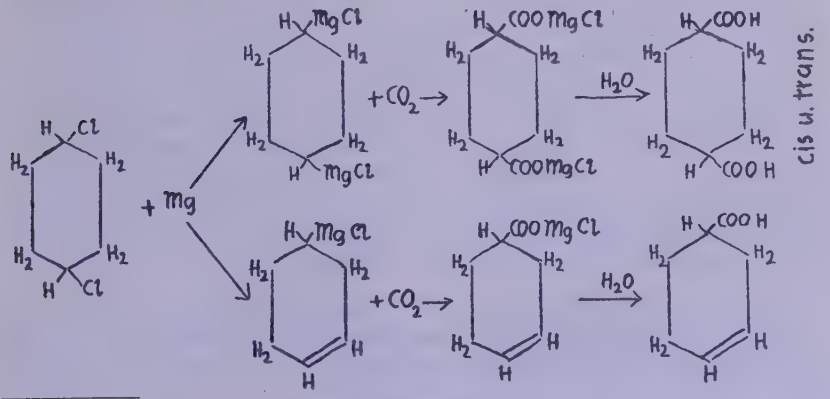
Daneben können, wie *Mousseron*[35]) zeigte, noch eine Reihe weiterer neutraler Verbindungen isoliert werden, die durch Reduktionswirkung der Organomagnesiumverbindungen entstanden sind. Durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung läßt sich jedoch eine Trennung dieser neutralen Produkte von den Carbonsäuren leicht ermöglichen. Außerdem läßt sich die Löslichkeit der Kohlensäure in Aether und damit die Ausbeute an Carbonsäure durch Arbeiten bei tiefer Temperatur erhöhen. So gelang es bei unseren Versuchen, Hexahydrobenzoesäure aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Kohlensäure in einer Ausbeute von 78% zu isolieren (14). Die Destillationskurve der neutralen Produkte verlief analog der von *Zelinski*[36]) angegebenen.

---

[33]) Bucherer B. 34, 2801 (1901)
[34]) H. Gilmann u. Zoellner Journ. Am. chem. Soc. 53, 1944—48 (1931) c 1932 II, 3382
[35]) M. Mousseron u. R. Granger c 1937 II, 1181 C. R. hebd. Seancss Acad. Sci. 204, 986—89
[36]) Zelinski u. Gawerdowskaja B. 1927 I, 713

Die Gesamtausbeute an Carbonsäuren war bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die Grignardverbindung des *Dichlorcyclohexans* bedeutend geringer (15). Sie betrug im Höchstfalle 60%. Die Ursache des geringen Umsatzes war bedingt durch die ungenügende Löslichkeit der Organomagnesiumverbindung im Aether.

Der Anteil der neutralen Produkte betrug ungefähr ein Viertel des Gewichtes der erhaltenen Carbonsäuren. Von den Carbonsäuren konnte zuerst die trans-Hexahydro-therephtalsäure nachgewiesen werden, die, aus Wasser umkristallisiert, in Form von langen Nadeln[37]) (Schmp. 300/301°) erhalten werden konnte und in ihren chemischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmte. Damit war erwiesen, daß bei dem Dichlorcyclohexan beide Chloratome mit Magnesium in Reaktion zu treten vermögen. Diese Säure, die in Aether schwer löslich ist, schied sich nach der Zersetzung der Grignardverbindung mit verdünnter Säure beim Ausäthern aus und war daher leicht zu erhalten. Dagegen lag nach dem Verdampfen des Aethers ein schweißartig riechendes, schmieriges Säuregemisch vor. Durch Vakuumdestillation konnte aus einer konstant siedenden Fraktion bei 126—127° 12 mm die ungesättigte, flüssige Δ_3 Cyclohexencarbonsäure mit zirka 24% Ausbeute und in der Fraktion 162—175° 1,2 mm die cis-Hexahydrotherephtalsäure (zirka 18% Rohprodukt) nach mehrfachem Umkristallisieren in reiner Form dargestellt werden (Schmp. 169 bis 170°).[37]) Im Säuregemisch war eine halogenhaltige Säure z. B. p. Chlorcyclohexancarbonsäure nicht nachzuweisen. Das Dichlorcyclohexan reagiert demnach mit Magnesium und Kohlensäure, abgesehen von der Bildung der neutralen Produkte in zwei Richtungen:



[37]) R. Matachowski B. 67, 1783 (1934)

Ein Versuch mit dem reinen trans-Dichlorcyclohexan zeigte in seiner Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber einem Gemisch der cis-trans-Verbindungen mit Magnesium keinen Unterschied (16). Als Endprodukt wurde naturgemäß eine höhere Ausbeute an trans-Hexahydrotherephtalsäure gefunden. Daneben bildete sich die ungesättigte Säure in dem gleichen Maße wie bei dem vorigen Versuch. Es scheint also die räumliche Stellung des Chloratoms keine Rolle bei seiner Abspaltung sowie in seiner Reaktionsfähigkeit mit Magnesium zu spielen. Cis-Hexahydrotherephtalsäure konnte hier nicht isoliert werden.

In den nach dem Ausschütteln mit 10%iger Sodalösung im Aether gebliebenen neutralen Produkten (13 gr bei Anwendung von ½ Mol Dichlorcyclohexan 76,5 gr) wurde Cyclohexen, Cyclohexan und unverändertes Dichlorcyclohexan nachgewiesen. Letzteres war in jedem Falle auch bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Magnesium nachzuweisen. Die Bildung geringer Mengen von Cyclohexen und Cyclohexan ist auf die unvollständige Einwirkung der Kohlensäure auf das Di- und ungesättigte Mono-cyclohexylmagnesiumchlorid und die darauf folgende Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure zurückzuführen.

Das *Dibromcyclohexan* reagierte mit Magnesium wesentlich schneller als das Dichlorderivat. (17) Der Beginn der Reaktion brauchte hier nicht durch Jod unterstützt zu werden. Die Reaktion war teilweise so heftig, daß der Kolben mit Wasser gekühlt werden mußte. Trotzdem gelang es nicht, 2 Mol Magnesium mit 1 Mol Dibromid zur Reaktion zu bringen. Die Zersetzung der gebildeten Grignardverbindung zeigte eine verringerte Ausbeute an Säure (zirka 37,6%) und eine erhöhte Menge neutraler Produkte. Die Trennung des Säuregemisches erfolgte analog Versuch 15. Es wurden ebenfalls dieselben Carbonsäuren wie bei dem Dichlorderivat isoliert, und zwar zirka 8,14% trans Hexahydrotherephtalsäure, 15,5% Cyclohexencarbonsäure und 8,1% trans Hexahydrotherephtalsäure. In den neutralen Produkten waren neben Cyclohexan und Cyclohexen geringe Mengen an Dibromcyclohexan nachzuweisen, ein Zeichen, daß trotz eines Ueberschusses von Magnesium nicht alles Dibromid in Reaktion getreten ist.

Nach den Untersuchungen, die *Mihailescu* und *Caragea*[38]) mit 1,4 Chlorjod- und 1,4 Chlorbrombenzol mit Magnesium im Jahre 1929 durchgeführt hatten und bei denen, wie bereits angedeutet, nur

[38]) Mihailescu u. Caragea C. 1930 I, 2248

das Jod bzw. Bromatom mit Magnesium in Reaktion trat, war bei unseren Versuchen mit *1,4 Chlorbromcyclohexan* zu erwarten, daß das Brom leichter mit Magnesium unter Bildung von Chlorcyclohexylmagnesiumbromid reagieren und nach dessen Zersetzung mit Kohlensäure und Wasser sich Chlorcyclohexancarbonsäure bilden würde.

Das Chlorbromcyclohexan war leicht ohne Aktivierung mit Jod in Reaktion zu bringen. (18) Die Reaktion hörte jedoch trotz Zugebens von frischem Halogenid nach wenigen Minuten vollkommen auf und war auch durch längeres Kochen nicht mehr in Gang zu bringen. Auch die Zugabe von einem Jodkörnchen führte zu keinem besseren Erfolg. Dagegen setzten neu hinzugegebene Magnesiumspäne die Reaktion wieder in Gang, allerdings nur für wenige Minuten. Durch fortwährendes Zugeben von frischen Magnesiumspänen konnten geringe Mengen der Magnesiumverbindung erhalten werden, aus der nach Einleiten von Kohlensäure und nachfolgender Hydrolyse etwas Cyclohexencarbonsäure (2 gr) gewonnen werden konnte. Ob bei dieser Reaktion ebenfalls die 1,4 Dicarbonsäure entstanden war, konnte nicht entschieden werden, da bei der erhaltenen geringen Menge Säure und bei den Schwierigkeiten, die bei der Trennung der Säuren auftraten, reine Dicarbonsäure nicht isoliert werden konnte. In der isolierten Säure verlief die Probe auf halogenhaltige Säure negativ. Halogenhaltige Säuren waren also nicht entstanden. In den neutralen Produkten wurde fast das gesamte Chlorbromcyclohexan wiedergewonnen (s. S. 41).

Der vollkommene Stillstand nach kurzer Zeit war auf eine Passivierung der Metallspäne zurückzuführen. Die frisch hinzugegebenen blanken Späne verloren nach kurzer Zeit ihre glänzende Oberfläche und überzogen sich mit einer grauweißen Schicht, die sich unter dem Mikroskop als Salzschicht zu erkennen gab, im Gegensatz zu der von Mihailescu bei dem p. Dijodbenzol beobachteten Harzschicht. Diese Salzschicht auf den Magnesiumspänen konnte nur aus $MgBr_2$, $MgCl_2$ oder einem Gemisch dieser beiden Salze bestehen. Sie ließ sich, nachdem die Späne gut mit absolutem Aether gewaschen waren, leicht in Wasser ablösen. Das Verhältnis von Cl' zu Br' in diesem Salz verhielt sich nach der Analyse wie 53,5% zu 46,5%. Die Salzkruste auf den Magnesiumspänen bestand demnach aus einem Gemisch von $MgCl_2$ und $MgBr_2$. Die klare ätherische Lösung der Grignardverbindung, mit Wasser zersetzt, ergab in diesem einen Br'-Gehalt von 77,5%, während der Gehalt an Cl' 22,5% betrug. Danach hatte im Chlorbromcyclo-

hexan das Bromatom in weit stärkerem Maße als das Chloratom reagiert, was mit der größeren Reaktionsfähigkeit des Bromatoms mit den Magnesiumspänen von vornherein zu erwarten war. Es hätte also nach dieser Analyse bei diesem Versuch der Darstellung der Carbonsäure die p Chlorcyclohexancarbonsäure entstehen müssen. Da keine halogenhaltige Säure nachzuweisen war, ist es wahrscheinlich, daß bei der Isolierung der Säure mittelst Sodalösung Salzsäure unter Bildung der Δ_3 ungesättigten Säure abgespalten worden ist; denn nach *Perkin*[39]) liefert analog 4-Bromcyclohexancarbonsäure beim Digerieren mit Sodalösung Cyclohexen-(3)carbonsäure.

[39]) Perkin Journ. Chem. Soc. 85, 431 (1904)

B. Experimenteller Teil

1a) *Darstellung des Katalysators.*

100 gr Nickelnitrat wurden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit einem Zerstäuber auf 100 gr Kohle (Carbo med. von Merck) unter Umrühren in einer großen Porzellanschale aufgespritzt. Die Kohle wurde dann in einem Kolben auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet und konnte in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt werden.

Zur Reduktion des Nickelnitrats erhitzte man 20 gr der Nickelnitratkohle in einem schwer schmelzbaren Glasrohr von 50 cm Länge, 2,5 cm ⌀ im elektrischen Ofen im Wasserstoffstrom zuerst 1 Stunde bei 120° und erhöhte dann die Temperatur auf 350°. Bei dieser Temperatur wurde solange Wasserstoff hindurchgeleitet, bis am Rohrende kein Ammoniak mehr entwich. Die Röhre ließ man sodann im Wasserstoffstrom erkalten. Der Katalysator war äußerst aktiv und konnte nicht aufbewahrt werden. Die Dauer der Reduktion betrug zirka 3—4 Stunden.

1b) *Hydrierung von Hydrochinon.*

Die Hydrierung von Hydrochinon zu Chinit erfolgte in einem Schüttel-Autoklaven. Er hatte einen Inhalt von 1359 ccm.

Ansatz:

110 gr Hydrochinon, Schmelzpunkt 172/173°
100 ccm Alkohol rein 96%ig
15 gr Katalysator (20% Ni = 3 gr)
Gesamtflüssigkeitsmenge 170 ccm.

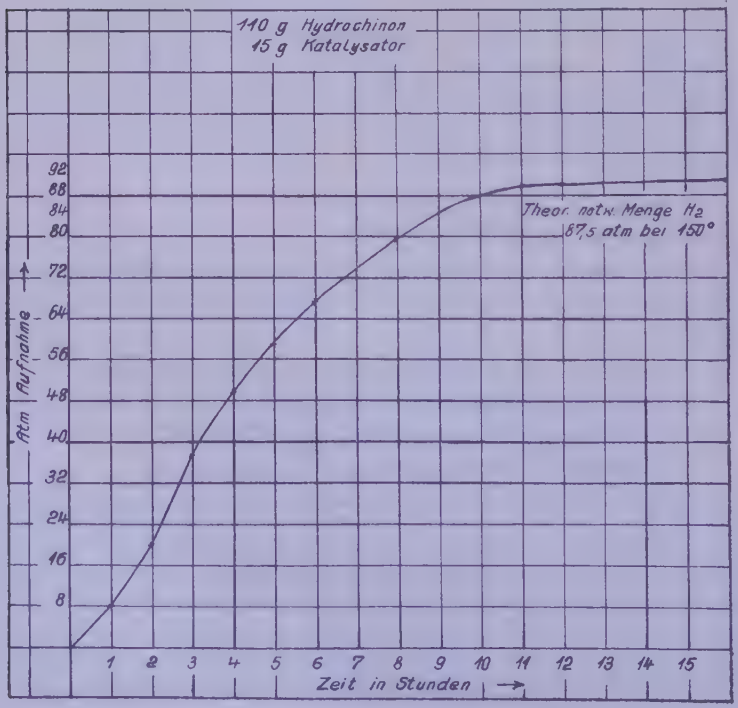
110 gr Hydrochinon wurden mit 100 ccm. Alkohol versetzt und in den Autoklaven gegeben. Die Luft im Autoklaven wurde durch Stickstoff verdrängt und der frisch hergestellte Katalysator hinzugegeben, das Druckgefäß mittels Kupferdichtung gut verschlossen, der Stickstoff durch Wasserstoff verdrängt und auf 40 atm. Wasserstoff gedrückt. Auf der Schüttelmaschine wurde die Bombe auf 146° geheizt und der Druck zwischen 60 und 80 atm. gehalten. Bei 120°

begann die Aufnahme des Wasserstoffs, bei 145° wurde sie stark erhöht. Höhere Temperaturen als 145—150° wurden nicht angewandt. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde die Heizung abgeschaltet, der Wasserstoffüberdruck bei 40° abgeblasen, der Autoklav geöffnet, der Katalysator in einer Porzellannutsche abgesaugt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, eine schneeweiße Masse, war reines Chinit von Sp. 102,5°. Er bestand in der Hauptmenge aus cis-Chinit und enthielt nur wenige Prozente an trans-Verbindung.

Da bei der Herstellung der Halogenverbindungen des Chinits ein Teil des cis-Isomeren sich in das trans-Isomere umlagerte, wurde auf die Trennung von cis- und trans-Chinit verzichtet. Die Destillation von 96 gr Chinit ergab:

Vorlauf	80—240°	2 ccm
Hauptfraktion	240—248°	89 gr Chinit
Rest im Kolben		4 gr.

Fig 1



Katalysator hergestellt durch Füllen von Nickelnitratlösung mit $NaCO_3$ in Gegenwart von Bimssteinpulver.

Ansatz:

150 gr Hydrochinon
150 ccm Alkohol
47 gr Katalysator Nickel auf Bimssteinpulver (20%).

Tabelle 1.

Zeit	Druck	Temperatur	Aufnahme
8^{30}	40	20°	—
10^{30}	66	150°	—
11^{00}	60	131°	—
11^{45}	65	150°	—
13^{00}	63	150°	2 atm.
15^{00}	62	151°	1 „
nach 24 Stunden	60	151°	2 „

Die Wasserstoffaufnahme betrug nach 24 Stunden nur 5 atm. Nach Aufmachen des Autoklaven hatte sich der Katalysator abgesetzt und war zusammengebacken.

2) Katalysator hergestellt durch Reduktion von Nickelnitrat auf Kohle.

Tabelle 2 (s. Fig. 1).

Ansatz:

110 gr Hydrochinon
15 gr Katalysator (20% Ni)
100 ccm 96%iger Alkohol
170 ccm Gesamtflüssigkeitsmenge.

Der Inhalt des Autoklaven betrug 1359 ccm.

Nach Abzug von 170 ccm Flüssigkeit standen für den Wasserstoff bei 15° und von 760 mm Druck 1289 ccm zur Verfügung. 1 Atm. bei 0° und 760 mm entspricht 1205 ccm H_2.

Zeit	Temp.	Druck	Auf atm. H_2 gedrückt	Aufnahme atm.	Liter H_2 b. 0° 760 mm
9^{00}	146°	75	—	—	—
10^{00}	148°	67	75	8	6,24
11^{00}	152°	63	80	12	9,26
12^{00}	152°	62	76	18	13,91
13^{00}	150°	65	—	11	8,58
14^{00}	150°	55	80	10	7,76
15^{00}	150°	72	—	8	6,20
16^{00}	150°	—	—	—	—
17^{00}	141°	60	—	12	9,46
18^{00}	143°	—	—	—	—
19^{00}	147°	—	—	—	—
20^{00}	152°	—	—	—	—
21^{00}	153°	49	—	11	8,5
24^{00}	155°	47	—	2	1,54
Die H_2-Aufnahme betrug				92	71,45

71,45 Liter H_2 = 6,421 gr H_2
theor 6,0468 gr H_2

Tabelle 3.

Uebersicht über die Dauer der Hydrierung von 2 Mol Hydrochinon bei 142—145° und einem Wasserstoffdruck zwischen 60 und 80 atm.

Aufnahme Wasserstoff in atm.

Std.	Versuch I	II	III	IV	
2	34	28	—	4,5	
4	40	42	60	26	
6	—	36	—	41	
8	72	37	57	46	
10	—	22	53	13	
12	36	—	41	11	
14	—	—	24	—	
16	32	61	—	40	
20	7	—	—	35	
24	1	—	—	4	
Gesamtaufnahme	222	226	225	220,5	atm.

Tabelle 4.

Ansatz:

331 gr Hydrochinon = 3 Mol
15 gr Katalysator (3 gr Ni)
300 ccm Alkohol

Gesamtflüssigkeitsmenge 510 ccm.

1 Atm. H_2 entsprach bei 0° und 760 mm Druck 790 ccm H_2.

Zeit	Temp.	Druck	auf Atm. H_2 gedrückt	Aufnahme Atm.	
20^{00}	135°	60	—	—	
24^{00}	143°	20	80	40	
6^{00}	145°	40	80	40	
9^{00}	142°	52	80	28	
13^{00}	142°	57	84	23	
15^{00}	140°	70	85	14	
16^{15}	142°	64	85	6	
20^{00}	144°	70	81	15	
9^{00}	146°	41	84	40	
11^{15}	143°	75	—	9	
12^{00}	160°	38	82	40	durch Temperatur-
16^{00}	162°	40	82	42	erhöhung höhere
19^{00}	160°	18	84	64	H_2-Aufnahme
24^{00}	163°	28	86	56	
9^{00}	165°	78	—	8	Ende der H_2-Auf-
12^{00}	163°	77	—	1	nahme
ca. 54 Std.				426	Atm. Aufnahme.

Ausbeute 325 gr Chinit.

Die Durchschnittstemperatur bei diesem Versuch betrug zirka 148°. 426 atm H_2 entsprechen 218 Liter H_2 = 19,6 gr H_2; (18,1 gr H_2 theor).

5) *Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor in Chinit.*

Ansatz:

1 Mol Chinit = 116,1 gr
1,5 Mol HCl = 54,8 gr = 148 ccm 38% HCl.

Chinit wurde in der Reibschale mit Salzsäure angerührt, in zwei Bombenrohre gefüllt und bei 105° 6 Stunden in zugeschmolzenen Rohren erhitzt, danach die ölige Schicht im Scheidetrichter von der salzsäurehaltigen getrennt (Ausbeute 96 gr Rohprodukt), das Rohprodukt in 300 ccm Aether aufgenommen, mit 2%iger Natriumbicarbonatlösung und Wasser bis zur vollkommenen Neutralität gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid und Abdestillieren des Aethers wurde das Oel über eine 28 cm hohe Kolonne im Vakuum fraktioniert.

Vorlauf bis 100° 10 gr (Nachweis von Cyclohexadien gibt mit H_2SO_4 violette Färbung.)

I. Fraktion	$100^{\circ}{}_{760\text{ mm}}$ —$76^{\circ}{}_{12\text{ mm}}$	= 15 gr
II. Fraktion	76°—$84^{\circ}{}_{12\text{ mm}}$	= 21 „ (siedet b. 79° konstant)
III. Fraktion	84°—$99^{\circ}{}_{12\text{ mm}}$	= 10 „
IV. Fraktion	99°—$108^{\circ}{}_{12\text{ mm}}$	= 12 „
V. Fraktion	108°—$125^{\circ}{}_{12\text{ mm}}$	= 8 „ gelblich dickes Oel
Rückstand		30 „ zähes braunes Harz.

In Fraktion III schieden sich nach Abkühlen mit Kältemischung 4 gr Kristalle von trans Dichlorcyclohexan aus, die nach Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 102° hatten. Fraktion IV enthielt 1,4 Chlorcyclohexanol, ein dickflüssiges, farbloses Oel, welches in Eis erstarrte.

6) *Einwirkung von 3 Mol HCl auf 1 Mol Chinit.*

Ansatz:

116,1 gr Chinit = 1 Mol
110 „ HCl = 3 „ = 296 ccm (38%).

Versuch wie 5)

Ausbeute an Rohprodukt = 101 gr.

I. Fraktion	bis $85^{\circ}{}_{15\text{ mm}}$	21 gr	Siedeverlauf ohne Haltepunkt
II. Fraktion	85°— $88^{\circ}{}_{15\text{ mm}}$	40 „	konstant b. 88° (Dichlorcyclohexan)
III. Fraktion	88°—$102^{\circ}{}_{15\text{ mm}}$	5 „	
IV. Fraktion	102°—$108^{\circ}{}_{15\text{ mm}}$	6 „	(Chlorcyclohexanol)
V. Fraktion	108°—$125^{\circ}{}_{18\text{ mm}}$	4 „	gelbliches Oel
Harzrückstand		20 „	

Dieser Versuch zeigte, daß eine erhöhte Menge HCl eine vergrößerte Menge an Rohprodukt, eine erhöhte Ausbeute an Dichlorcyclohexan und einen geringeren Harzanteil ergab. Die Ausbeute an 1,4-Chlorcyclohexanol war etwas geringer.

7) *Substitution einer OH-Gruppe im Chinit durch HCl.*

116,1 gr (1 Mol) Chinit wurden in der Reibschale mit 100 ccm HCl zu einem dünnen Brei angerieben und in einen 250-ccm-2-Halskolben gebracht, auf dem Wasserbade erhitzt und unter ständigem Rühren Salzsäure eingeleitet. Die Dauer der Reaktion betrug 4 Stunden. Am nächsten Morgen wurde das Oel von der HCl-haltigen Schicht im Scheidetrichter abgetrennt (Ausbeute 70 gr). Aus der salzsäurehaltigen Schicht konnten 40 gr unverändertes Chinit zurückgewonnen werden, die jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, da das Chinit hartnäckig HCl zurückbehielt.[40]) Dieses Chinit wurde in einem zweiten Ansatz in der gleichen Weise wieder angewandt. Das Oel wurde gewaschen, getrocknet und fraktioniert und ergab eine Ausbeute von

8 gr Vorlauf
46 „ Chlorcyclohexanol
8 „ Dichlorcyclohexan
5 „ dunkles, hochsiedendes Oel.

8) *Darstellung von Dichlorcyclohexan.*

100 gr Chinit wurden in 200 ccm konzentrierter HCl (spez. Gewicht 1,19) gelöst und in die Lösung bei 0° bis zur Sättigung HCl-Gas (35 gr HCl) eingeleitet. Die Druckflasche wurde gut verschlossen und in einem Drahtkorb in siedendem Wasser 3 Stunden erhitzt. Nachdem die Druckflasche langsam abgekühlt war, leitete man erneut HCl-Gas ein und erhitzte noch einmal 3 Stunden. Die Ausbeute von 4 Versuchen (400 gr Chinit) betrug 403 gr Rohprodukt.

I.	Fraktion	Vorlauf bis 53^0 11 mm	35 gr	
II.	„	79^0 12 mm —74^0 9 mm	331 „	Dichlorcyclohexan
III.	„	78^0—$104{,}5^0$ 9 mm	4 „	
IV.	„	$104{,}5^0$—106^0 9 mm	5 „	Chlorcyclohexanol
V.	„	Rückstand	10 „	dunkles Oel, kein Harz.

Die Trennung der einzelnen Fraktionen war bei langsamer Destillation sehr scharf. Die Ausbeute an reinem Dichlorcyclohexan betrug 63,2%.

[40]) J. Coops. Rec. Trav. chim. Pays Bas 57, 303—15 (1938) c. 1938 I, 3618

Analyse Fraktion IV: Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung wurde mit Kampfer nach der Methode von *Rast*[41]) durchgeführt. Die Substanz wurde mit ungefähr der 10fachen Menge Kampfer in einem zugeschmolzenen Reagenzglas in einem Paraffinbad zur Lösung gebracht und durch Umschütteln gut gemischt.

Schmelzpunkt des Kampfers = 177,3°
0,0400 gr Substanz in 0,5777 gr Kampfer; dt. 19,5°.

$$M = \frac{Ms \cdot 1000 \cdot Do}{Mk \cdot At} = \frac{0{,}0400 \cdot 1000 \cdot 40}{0{,}5777 \cdot 19{,}5} = 142$$

Das gefundene Molekulargewicht betrug M = 142, während sich das theoretische nach der Bruttoformel $C_6H_{11}OCl$ zu 134,5 berechnet.

Chlorbestimmung:
0,3552 gr Substanz : 0,1509 gr AgCl, 0,0932 gr Cl,

Chlorcyclohexanol:
$C_6H_{11}OCl$: gef. 26,23% Cl, ber. 26,35% Cl.

9) *Darstellung von 1,4-Dibromcyclohexan.*

Das 1,4-Dibromcyclohexan wurde analog dem 1,4-Dichlorcyclohexan durch Erhitzen von Chinit mit 60%iger Bromwasserstoffsäure 6 Stunden auf 100° hergestellt.

Ansatz:
116 gr Chinit gelöst in 400 gr 60%iger HBr.

Beim Sättigen mit HBr-Gas wurden 43 gr HBr aufgenommen. Die Ausbeute von 3 Versuchen betrug 320 gr Rohprodukt.

Die Destillation ergab:

I. Vorlauf	41°—100°	25 gr
II. Fraktion	100°—120°$_{13\ mm}$	270 „
III. Rest harzige Masse		10 „

Aus dem ersten Vorlauf wurden nach nochmaliger Destillation 25 Gramm Cyclohexadien gewonnen, die konstant bei 81° siedeten. (Eine helle, klare Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit braun färbte und mit Schwefelsäure und Alkohol eine tiefblau violette Farbe zeigte.)

[41]) Rast B. 55, 1051 (1922)

Aus Fraktion II kristallisierten 80 gr trans-Dibromcyclohexan in gut ausgebildeten viereckigen Tafeln aus, die nach Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 112° hatten. Die Redestillation von Fraktion II ergab einen geringen Vorlauf bis $65^{\circ}{}_{6\ mm}$ und 175 gr bei $86^{\circ}{}_{2,5\ mm}$ vollkommen konstant siedendes Dibromcyclohexan. Am Schluß der Destillation gingen bei $85^{\circ}{}_{2\ mm}$ noch weitere 10 gr trans-Dibromid über, die im Kühlrohr sofort erstarrten.

10) *Darstellung von 1-Chlor-4-Bromcyclohexan.*

Ansatz:

1,5 Mol = 202,5 gr 1,4-Chlorcyclohexanol
3 „ = 365 „ 66%iger HBr.

Die Substanz mischte sich mit 66%iger HBr, während sie mit Säure von geringerem Gehalt als 60% sich nicht mischte und dann auch nicht bromiert wurde. Die Substanz, in zwei Bombenrohre verteilt, wurde 5 Stunden auf 110° erhitzt, die gebildeten Schichten getrennt, gewaschen und getrocknet ergaben 164 gr Rohprodukt.

I. Vorlauf bis 90°		1 gr
II.	94°— $95^{\circ}{}_{10\ mm}$	142 „
III.	96°—$102^{\circ}{}_{10\ mm}$	4 „
IV. Rückstand		5 „

Durch Einleiten von Bromwasserstoff in die vom Oel getrennte, noch chlorcyclohexanolhaltige Schicht und nochmaliges Erhitzen wurden weitere 20 gr Chlorbromcyclohexan erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 162 gr = 55% Ausbeute. Beim Abkühlen der Fraktion II kristallisierte in viereckigen Platten trans-Chlorbromcyclohexan aus, welches nach Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 98—99° ergab.

Analyse:

4,053 mg Substanz	5,477 mg	CO_2	1,821 mg	H_2O
gef.	36,85% C		5,03%	H_2
4,032 mg Substanz	5,433 mg	CO_2	1,787 mg	H_2O
gef.	36,65% C		4,96%	H_2
$C_6H_{10}ClBr$: ber.	36,46% C		5,104%	H_2.

Halogenbestimmung.

Zur Bestimmung des Chlor- und Bromgehaltes wurden 0,8630 gr Chlorbromcyclohexan in einem 30 cm langen, einseitig zugeschmol-

zenen, schwer schmelzbaren Rohr mit reinem CaO bis zur Dunkelrotglut erhitzt, nach Abkühlen in verdünnter HNO_3 gelöst, filtriert und Cl' und Br' mit $AgNO_3$ zusammen gefällt, in einem Filterröhrchen bei 110° getrocknet und gewogen. Das AgBr wurde bei 300° im Chlorstrom in AgCl verwandelt und daraus der Chlor- und Bromgehalt berechnet (s. Treadwell II S. 280 und 285).

0,8630 gr Subst. 1,4425 gr AgCl + AgBr, 1,2518 gr AgCl.

Bezeichnen wir AgCl = x, AgBr = y, Summe der Silbersalze = p. Summe des Chlorsilbers = q, so ist

$$x + y = p$$

$$x + my = q \quad (AgCl) : Y \quad \frac{1}{1 - m} (p - q)$$

$$m = \frac{AgCl}{AgBr} = 0{,}76326$$

$$y = 4{,}2241\ (p - q)$$

$$x = p - y$$

$$\begin{array}{r} 1{,}4425 \\ 1{,}2518 \\ \hline 0{,}1907 \end{array} = p - q$$

$y = 4{,}2241 \cdot 0{,}1907 = 0{,}8055$ gr AgBr entspr. 0,3428 gr Br
$= 39{,}75$ % Br ber. 40,4 % Br.

$x = 1{,}4425 - 0{,}8110 = 0{,}6370$ gr AgCl entspr. 0,1576 gr Cl
$= 17{,}75$ % Cl' ber. 18,0 % Cl'

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0258 gr Substanz in 0,4394 gr Kampfer dt = 12,3°
$C_6 H_{10}$ Cl Br ber. Mol.-Gew. 197,4 gef. 193.

Beschreibung der Apparatur für die Grignardumsetzungen.

Die benutzte Apparatur bestand aus einem 2-Halsschliffkolben von 1000 ccm Inhalt. In den Schliff in der Mitte des Kolbens war ein Zwischenstück eingesetzt, welches zur Führung des Rührers und als Verbindungsstück für den aufgesetzten Rückflußkühler diente. Der Rührer war durch einen Quecksilberverschluß abgedichtet. Die Gasleitung ging durch den Rückflußkühler, ein Calciumchlorid-Natronkalkrohr, und schließlich durch eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung, so daß bei der Reaktion eine Einwirkung von Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlensäure ausgeschlossen war. In den zweiten Hals des Kolbens war ein 150-ccm-Tropftrichter mit Schliff eingesetzt, der durch ein Gaseinleitungsrohr ersetzt werden konnte. Sämtliche Glasgefäße waren mit Normalschliffen versehen.

11) *Umsetzung von Cyclohexylchlorid mit Magnesium.*

Ansatz:

118,5 gr (1 Mol) Cyclohexylchlorid
26,7 „ (1,1 Mol) Magnesium
450 ccm Aether.

Gearbeitet wurde nach einer Vorschrift von *J. Houben* und *W. Fischer*[42]). Die Mg.-Späne wurden durch gutes Reiben in einem warmen Porzellanmörser aktiviert und in den Kolben eingebracht, die vorher getrocknete Apparatur gut geschlossen und mit gereinigtem Stickstoff gefüllt. 100 ccm Aether und 15 ccm Cyclohexylchlorid wurden durch den Tropftrichter zu dem Magnesium gegeben. Nach Anwärmen des Kolbens setzte die Reaktion ohne Zusatz von Jod sofort ein. Unter Rühren wurde sie durch tropfenweises Zugeben des restlichen Halogenids in 350 ccm Aether in Gang gehalten. Nachdem alles Chlorid hinzugetropft war, wurde unter Rühren die ätherische Grignardlösung 3—4 Stunden zum Sieden erwärmt. Dabei hatten sich die Magnesiumspäne bis auf Spuren gelöst.

Nach Abkühlen der Grignardlösung auf —10° mit Kältemischung wurde unter starkem Rühren 10%ige Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzugegeben. Da die Zersetzungswärme sehr groß war, mußte die Kältemischung mehrere Male erneuert werden. Die Lösung wurde im Aetherextraktionsapparat über Nacht ausgeäthert, die Aetherlösung über Natriumsulfat getrocknet und der Aether mit einer Widmerspirale sehr vorsichtig abdestilliert (Dauer der Destillation 6 Stunden). Bei schneller Destillation ging Aether mit Cyclohexan bei 41°—45° über.

Die Destillation ergab:

		Versuch I	Versuch II
I. Fraktion	41°— 80°	3 gr	4 gr
II. „	80°— 82°	60,3 „	62,5 „
III. „	82°—160°	4,6 „	2,6 „
IV. „	über 160°	6 „	2 „

Die Fraktion II bestand aus reinem Cyclohexan, welches mit einer Ausbeute von 74,5% erhalten wurde. Aus Fraktion III und IV konnten in einer neuen Destillation noch 4,2 gr reines Dicyclohexan mit dem Siedepunkt $85^{\circ}_{1\,mm}$ isoliert werden. Das Molekulargewicht des Dicyclohexans wurde mit 166 ermittelt (ber. 166,2).

[42]) J. Houben u. W. Fischer B. 69, 1767 (1936)

12) *Umsetzung von 1,4-Dichlorcyclohexan mit Magnesium.*

Ansatz:

½ Mol 1,4-Dichlorcyclohexan = 76,5 gr
1,1 „ Magnesium = 26,75 „
350 ccm absoluter Aether.

In den 1-Liter-2-Halskolben wurden 1,1 Mol Magnesiumspäne, die durch starkes Reiben im Porzellanmörser aktiviert worden waren, eingebracht, die Apparatur geschlossen und mit Stickstoff gefüllt. Zu dem Magnesium wurden 100 ccm Aether und 100 ccm der Lösung des Halogenides in 250 ccm Aether hinzugegeben. Nach kurzem Erwärmen des Aethers und Zugeben eines Körnchens Jod setzte die Umsetzung ein. Nachdem die Jodfarbe verschwunden war, begann man mit dem Rühren und hielt durch Zugeben der restlichen ätherischen Dichloridlösung im Laufe von 2 Stunden die Reaktion in Gang. Nach ihrer Beendigung wurde der Kolben noch weitere 4 Stunden unter Rühren erwärmt. Sehr starkes Rühren war notwendig, da sich sonst am Kolbenboden eine feste Kruste bildete, und so starkes Stoßen einsetzte, daß das Quecksilber aus der Quecksilberdichtung herausgeschleudert wurde und der Aether in Brand geriet.

Die Grignardlösung wurde sodann auf —10° abgekühlt und tropfenweise unter Rühren durch den Tropftrichter Wasser zugesetzt. Das gebildete Magnesiumhydroxyd sowie die unzersetzten Magnesiumspäne wurden, um die Menge des noch vorhandenen metallischen Magnesiums zu bestimmen, mit 10%iger Salzsäure zersetzt und der dabei entwickelte Wasserstoff gemessen. Es wurden 11,65 Liter Gas bei 750 mm und 15° aufgefangen. Die Gasanalyse dieses Gases ergab einen Wasserstoffgehalt von 72,5%.

$$\text{Das sind } \frac{11{,}65 \cdot 72{,}5 \cdot 0{,}08987}{1{,}087} = 0{,}6977 \text{ gr } H_2$$

0,6977 gr H_2 entsprechen 8,477 gr Mg, d. h. von den eingebrachten 26,75 gr Mg waren nach Abzug der 2,43 gr überschüssigen Magnesiums 24,6% unzersetzt geblieben.

Der Umsatz des Dichlorcyclohexans betrug demnach 75,4%.

Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der sauren, wässrigen getrennt und die saure Lösung im Aetherextraktionsapparat vollkommen ausgeäthert. Die Aetherschicht wurde neutral gewaschen und nach Trocknen über Natriumsulfat der Aether über eine Widmerspirale langsam abdestilliert.

Destillation des Oeles.

I.	Fraktion	40°— 61°	10,0 gr
II.	„	61°— 85°	12,0 „
III.	„	85°— 98°	4,2 „
IV.	„	98°—110°	15,9 „
V.	„	$110°_{13\ mm}$—$150°_{12\ mm}$	6,0 „
VI.		Rückstand	1,8 „

Fraktion I bis II wurden zusammen noch einmal vorsichtig fraktioniert.

a) 36°—41° (Aether, addiert noch schwach Brom).
b) 71°—73° 4,0 gr
c) 73°—80° 10,2 „ (Cyclohexen und Cyclohexan).

Aus Fraktion IV wurden noch 10 gr bei $75°_{9\ mm}$ siedendes, unverbrauchtes Dichlorcyclohexan herausdestilliert. Aus Fraktion V schieden sich während der Destillation im Kühlrohr Kristalle aus, die nach Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 154° hatten. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Molekulargewicht von 159.

Der C- und H-Gehalt betrug: 85,25 % C 12,49 % H
85,22 % C 12,26 % H.

Trennung von Cyclohexen und Cyclohexan.

Fraktion c (73°—80°) wurde unter Kühlung mit einem Eiskochsalzgemisch im Dunklen tropfenweise mit ätherischer Bromlösung versetzt, bis sich die Farbe des Broms zeigte und das Oel destillierte. Nachdem der Aether bis 38° abdestilliert war, stieg das Thermometer sofort auf 78°. Es gingen in der Fraktion 79°—81,5° 5,2 gr Cyclohexan bei 81° konstant über. Aus den über 81,5° siedenden Bestandteilen kristallisierten 1,2-Dibromcyclohexan aus, das aus Petroläther umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 49° hatte. Die Verteilung der über 100° siedenden Bestandteile war folgende:

$74°_{13\ mm}$—$100°_{13\ mm}$	8,4 gr
$100°_{13\ mm}$—$110°_{13\ mm}$	7,5 „
$110°_{12\ mm}$—$125°_{12\ mm}$	3,2 „
Rückstand über $125°_{12\ mm}$	7,0 „

13) *Versuch mit dem gleichen Ansatz wie 12.*

Der in Aether gelöste Teil der Grignardverbindung wurde im Stickstoffstrom durch eine Glasfritte filtriert und unter Kühlung mit Kältemischung mit Wasser umgesetzt, nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgeäthert, getrocknet und der Aether vorsichtig abdestilliert. Die Ausbeute betrug 33,4 gr Oel, davon siedeten von

38°—86°	21 gr
über 86°	12 „

Fraktion 38°—86° addierte 9 gr Brom, d. h. es waren darin nach der Gleichung $C_6H_{10} + Br_2 = C_6H_{10}Br_2$ — 4,6 gr Cyclohexen enthalten. Das bromierte Oel wurde destilliert und darin 6 gr einer Fraktion 76°—80°, die aus einer leicht beweglichen hellen Flüssigkeit bestand, erhalten. Sie addierte kein Brom mehr. Die letzten Reste Aether wurden mit Wasser ausgewaschen. Uebrig blieben 4 ccm Cyclohexan, das sich als solches schwer identifizieren ließ, da es keinen konstanten Siedepunkt hatte und auch beim Abkühlen bei +8° und darunter nicht erstarrte.

14) *Umsetzung von Cyclohexylchlorid mit Mg und CO_2.*

Ansatz:

117,5 gr	Chlorcyclohexan	(1 Mol)
26,7 „	Mg	(1,1 „)

Die Grignardverbindung wurde analog Versuch 11 hergestellt. Die Dauer der Reaktion betrug 1¾ Stunden. Nach Abkühlen mit Kältemischung auf —10° wurde, nachdem der Tropftrichter durch ein mit Schliff versehenes Gaseinleitungsrohr ersetzt war, ein starker Strom trockener Kohlensäure eingeleitet. Da ein Teil des Aethers im Kohlensäurestrom verdunstet war, mußten 200 ccm absoluten Aethers hinzugegeben werden, um das Festwerden im Kolben zu vermeiden. Nachdem die Absorption der Kohlensäure aufgehört hatte, wurden unter guter Kühlung 450 gr 25%ige Schwefelsäure zugesetzt, das Reaktionsprodukt mit Aether über Nacht ausgeäthert und die gebildete Säure mit 10%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung schied sich die Hexahydrobenzoesäure (110 gr = 78%) als Oel, welches bald erstarrte, aus. Die Säure wurde durch Destillation gereinigt.

Die im Aether gebliebenen 6,5 gr neutralen Produkte wurden fraktioniert.

Die Destillation (der neutralen Produkte von 2 Versuchen = 13 gr) ergab folgendes Bild:

bis 100°	3,1 gr
100°—140°10 mm	5,9 „
140°—160°11 mm	2,2 „
darüber	1,35 „

Zum Vergleich wird der Befund von Zelinski[43]) angegeben:

Die Vakuumdestillation bei 10mm ergab:

Fraktion:	Versuch I	Versuch II
100°—110°	4,0 gr	3,0 gr
110°—140°	11,0 „	12,2 „
140°—160°	3,0 „	2,0 „
160°—180°	4,1 „	4,0 „
180°—200°	3,8 „	3,5 „
200°—250°	0,5 „	0,5 „

15) *Umsetzung von 1,4-Dichlorcyclohexan mit Magnesium und Kohlensäure.*

Apparatur und Darstellung der Grignardverbindung wie im Versuch 11. Nach Zusatz von einem Körnchen Jod verschwand die Jodfarbe nach 10 Minuten. Das Zugeben des Chlorids war nach 2½ Stunden beendet. Bei dem Zutropfen des Dichlorids kochte der Aether jedesmal auf. Die Dauer der Reaktion betrug ca. 4 Stunden. Die Lösung wurde von dem übriggebliebenen Magnesium in einen zweiten mit Stickstoff gefüllten Kolben durch ein Verbindungsknie abgegossen, die Grignardverbindung auf —15° abgekühlt und unter Rühren ein starker Strom trockener Kohlensäure 6 Stunden lang eingeleitet, bis keine Kohlensäure mehr absorbiert wurde. Unter weiterer Kühlung wurden 300 gr 20%iger Schwefelsäure zugetropft, die ätherische Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige 24 Stunden ausgeäthert. Im Aether schieden sich 5 gr weiße Kristalle aus. Die Kristalle wurden kalt abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Der Schmelzpunkt betrug 285—287° (unter Braunfärbung), nach Umkristallisieren aus Wasser 300/301°.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0109 gr Substanz in 0,5553 gr Kampfer, dt. = 4,4°

$C_8H_{12}O_4$ ber. Mol.-Gew. 172 gef. 178.

[43]) Zelinski B. 1927 I, 713

Molekulargewicht und Siedepunkt der erhaltenen trans-Hexahydrotherephtalsäure stimmten mit denen von *Bayer*[44]) überein. Bei der Titration mit Natronlauge verbrauchten 0,0866 gr Säure 9,83 ccm n/10 Natronlauge. Da es sich um eine zweibasische Säure handelte, betrug das Molekulargewicht

$$M = \frac{0{,}866 \cdot 2 \cdot 1000}{9{,}83} = 176{,}1$$

Zur Titration wurde die Säure in 50%igem Alkohol gelöst, das verwandte Wasser und der Alkohol vorher genau neutralisiert. Als Indikator diente Phenolphtalein.

Die ätherische Lösung, aus der die trans-Hexahydrotherephtalsäure auskristallisiert war, wurde mit 10%iger Sodalösung ausgeschüttelt, bis beim Ansäuern der Natriumcarbonatlösung sich keine Säure mehr ausschied. Die Lösung der Natriumsalze wurde zum Trocknen auf dem Wasserbade eingedampft, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Aethers verblieben 40 gr Säuregemisch in Form einer übelriechenden, schmierigen Masse.

Zur Darstellung der Calciumsalze der Säuren wurden 10 gr Säuregemisch mit $CaCO_3$ in Wasser aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht und nach Beendigung der CO_2-Entwicklung noch 1 Stunde auf 90° erhitzt. Aus dem Wasserauszug kristallisierte nach einigen Tagen ein Calciumsalz (3 gr), das sich nach der Analyse als saures Salz der Hexahydrotherephtalsäure erwies.

Calciumbestimmung:

0,1513 gr Substanz; 0,0233 gr CaO = 10,98 % Ca.

Für saures Salz ber. 10,46% Ca.

Etwas Ca-Salz, in Wasser gelöst, färbte blaues Lakmuspapier deutlich rot. Nach dem Verseifen mit verdünnter Salzsäure lag der Schmelzpunkt bei 288°.

Da bei weiteren Versuchen, die entstandenen Säuren durch ihre Calciumsalze zu trennen, keine reinen Calciumsalze mehr auskristallisierten und die auskristallisierten Salze beim Verseifen mit 10%iger Salzsäure nur Säuregemische im schmierigen Zustande lieferten, die trotz eingehender Versuche nicht zur Kristallisation

[44]) Bayer A. 245, 170—172 (1888)

zu bringen waren, konnten die entstandenen Säuren auf diesem Wege nicht getrennt werden. Auch Versuche, reine kristallisierte Barium- und Silbersalze herzustellen, brachten keinen Erfolg.

Destillation des Säuregemisches.

40 gr Säuregemisch wurden in 200 ccm Aether gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Aethers wurde die Säure bei 1 mm Druck destilliert. Ein äußerst vorsichtiges Destillieren war notwendig, andernfalls trat starkes Schäumen und Ueberlaufen in die Vorlage ein.

a) 126^0—$127^0{}_{12\ mm}$	15 gr	= 23,8 %	(ber. auf Cyclohexencarbonsäure)
b) $127^0{}_{12\ mm}$—$145^0{}_{1,6\ mm}$	3 „	= 4,8 %	(ber. auf Cyclohexencarbonsäure)
c) 162^0—$175^0{}_{1,2\ mm}$	16 „	= 18,0 %	(ber. auf Dicarbonsäure)
d) Rückstand	4 „		festes sprödes Harz.

Fraktion a bestand aus einer farblosen flüssigen Säure mit scharfem, unangenehmem Geruch. Sie reduzierte in Form ihres Natriumsalzes sofort $KMnO_4$-Lösung, erstarrte in Eis kristallin und war identisch mit der in der Literatur beschriebenen Δ_3-Cyclohexencarbonsäure.[45])

Titration:

0,4600 gr Substanz verbr. 34,2 n/10 NaOH.

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{0.460 \cdot 1000}{34{,}2} = 134;\ \text{ber. } 130{,}07.$$

Fraktion b bestand aus einer zähen, schwach gelblichen Flüssigkeit, die in alkalischer Lösung ebenfalls $KMnO_4$ reduzierte. Die Titration ergab ein Molekulargewicht von 1,6. Diese Fraktion bestand aus keiner einheitlichen Säure. Das Gemisch enthielt noch Δ_3-Cyclohexencarbonsäure.

Fraktion c war eine zähe, weiße bis gelbliche Masse, die bei 130° weich wurde und zu fließen begann. In der Masse waren wenig kristalline Abscheidungen zu erkennen. Um eine einheitliche Säure daraus zu isolieren, wurde sie mit Wasser aufgekocht und mit Tierkohle versetzt. Beim Abkühlen schied sich die Säure schmierig bis kristallin aus. Sie wurde wiederum mit Wasser und Tierkohle ge-

[45]) W. Sobecki B. 43, 1038 (1910)
Perkin Journ. Chem. Soc. 85, 43 (1904)

kocht und dasselbe Verfahren des öfteren wiederholt. Es resultierte endlich eine weiße, flockige Säure vom Schmelzpunkt 175°—220°. Bei 175° war die Säure geschmolzen, jedoch weiß getrübt, bei 220° schmolz sie klar.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0207 gr Substanz in 0,7173 gr Kampfer dt. = 6,0°
$C_8H_{12}O_4$ ber. Mol.-Gew. 172; gef.: 190.

Titration:

0,0579 gr Säure verbr. 6,35 ccm n/10 NaOH

$$M = \frac{0{,}0579 \cdot 2 \cdot 1000}{6{,}35} = 182 \text{ ber. theor. } 172.$$

Die ersten 2 Kristallisationen enthielten neben der cis-Hexahydrotherephtalsäure noch geringe Mengen trans-Säure. Weitere Umkristallisationen ergaben reine cis-Säure, die bei 169°—170° schmolz und deren Natriumsalz $KMnO_4$-Lösung nicht reduzierte.

Neutrale Produkte.

Die im Aether gebliebenen neutralen Bestandteile wurden mit Calciumchlorid getrocknet und der Aether abdestilliert. Es blieben 13 gr Oel zurück, welches sich wie folgt verteilte:

I. Fraktion	40°— 70°	12,0 gr	(enth. Cyclohexen)
II. „	70°— 81°	7,0 „	(Cyclohexan + Cyclohexen)
III. „	81°—100°	4,0 „	
IV. „	83°— 85° 15 mm	8,5 „	(enth. unverändertes Dichlorcyclohexan)
V. „	80°—100° 4 mm	6,2 „	
VI. „	100°—150° 4 mm	4,2 „	
	darüber	3,2 „	(dunkles braunes Oel).

16) *Reaktion von trans-Dichlorcyclohexan mit Magnesium und Kohlensäure.*

Ansatz:

50 gr trans-Dichlorcyclohexan.

Die Reaktion unterschied sich nicht von dem vorigen Versuch.

Es wurden erhalten:

6 gr neutrale Produkte
9 „ trans-Dicarbonsäure.
Fraktion 126^0—130^0 $_{12\ mm}$ 6 gr
110^0—175^0 $_{1,2\ mm}$ 3 „

17) *Umsatz 1,4-Dibromcyclohexan mit Magnesium u. Kohlensäure.*

Ansatz:

½ Mol Dibromcyclohexan = 121 gr
1,1 „ Magnesium = 26,75 gr

Bei dem Umsatz war das Zugeben eines Körnchens Jod nicht erforderlich. Die Reaktion setzte sofort nach Zugabe von 15 gr Dibromid so stürmisch ein, daß der Kolben während der Reaktion stark gekühlt werden mußte. Die Dauer der Reaktion betrug 2 Stunden. Trotz der großen Reaktionsfähigkeit des Dibromids hatte sich ein Teil des Magnesiums nicht aufgelöst. Das Abtrennen der Grignardlösung von den Magnesiumspänen und die Zersetzung der Grignardlösung mit verdünnter Schwefelsäure, sowie die Aufarbeitung erfolgte analog den vorigen Versuchen.

Im Aether blieben zurück 7 gr trans-Dicarbonsäure = 8,14%.

Die Gesamtausbeute der mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelten Säure betrug 27,3 gr.

Bei 105^0 $_{2\ mm}$ destillierten 9,8 gr = 15,5% Δ_3-Cyclohexencarbonsäure *konstant* über. Danach stieg das Thermometer *kontinuierlich* auf 172^0 $_{2\ mm}$, dabei ging nur wenig Säure in die Vorlage. Bei 172^0 $_{2\ mm}$ destillierte ein zweiter Teil der Säure zuerst zähflüssig, dann kristallin (weiß bis hellgelb) bis 180^0 $_{1\ mm}$. Aus dieser Fraktion, die aus 12 gr Säure bestand (14%), wurde wiederum durch mehrfaches Umkristallisieren mit Wasser und Tierkohle reine cis-Hexahydrotherephtalsäure gewonnen. Bei 180^0 $_{1,5\ mm}$ begann eine langsame Zersetzung des Destillates, die durch auftretende Nebel im Kolben und Dunkelfärbung des Rückstandes erkenntlich war. Zwischen 180^0 und 195^0 $_{1\ mm}$ gingen noch ca. 3 gr Säure über. Der Rest war nicht destillierbares Harz (2 gr). Der Siedeverlauf der neutralen Produkte war folgender:

I.	Fraktion	bis 54^0	Aether
II. u. III.	„	54^0— 80^0	6,0 gr
IV.	„	80^0—110^0	4,8 „
V.	„	80^0— 90^0 $_{4\ mm}$	7,0 „
VI.	„	90^0—110^0 $_{4\ mm}$	6,5 „
VII.	„	110^0—150^0 $_{2\ mm}$	5,0 „

18) *Einwirkung von Magnesium auf 1-Chlor-4-Bromcyclohexan.*

Ansatz:

$\frac{1}{2}$ Mol $C_6H_{10}ClBr$ = 99 gr
$\frac{1}{2}$ „ Mg = 12,2 „

Versuch 1. Die Reaktion setzte ohne Zugabe von Jod bei schwachem Erwärmen des Aethers sofort ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ aber bald trotz weiteren Zusatzes des Halogenids nach, so daß nach 10 Minuten Erwärmen des Aethers notwendig wurde. Nach kurzer Zeit hörte die Reaktion vollkommen auf. Trotzdem der Kolben über Nacht erwärmt wurde, war fast das gesamte Magnesium unaufgelöst geblieben. Beim Einleiten von CO_2 wurde nur sehr wenig Kohlensäure absorbiert, d. h. die Ausbeute an Organomagnesiumverbindung war sehr gering. Eine Weiterverarbeitung lohnte deshalb nicht.

Versuch 2. Das Chlorbromcyclohexan wurde noch einmal mit rauchender HBr behandelt. Für den neuen Versuch wurde nur Chlorbromcyclohexan genommen, welches innerhalb eines $1_{/2}{}^0$ konstant destillierte.

Ansatz:

35 gr $C_6H_{10}ClBr$
4,35 gr Mg

Die Reaktion setzte wieder ohne Jodzusatz ein, hörte aber bereits nach 10 Minuten auf. Selbst der Zusatz eines Körnchens Jod brachte die Reaktion nicht wieder in Gang. Dagegen setzte bei Zugabe von neuen Magnesiumspänen, die vorher gut aktiviert worden waren, die Reaktion sofort mit Kochen des Aethers ein. Sie blieb aber nur solange in Gang, als die Magnesiumspäne blank waren. Nach kurzer Zeit überzogen sich die Späne mit einem grauen Ueberzug und wurden inaktiv. Die Reaktion konnte nur durch stetes Zugeben von frischen Magnesiumspänen in Gang gehalten werden. Eine „Verharzung“[46]) konnte nicht festgestellt werden. Unter dem Mikroskop war eine Salzschicht auf den Mg-Spänen zu erkennen, die sich an der feuchten Luft nach kurzer Zeit auflöste. Trotz langer Reaktionsdauer und Zugeben von frischen Mg-Spänen hatte sich nur sehr wenig Organomagnesiumverbindung gebildet, denn es wurde auch bei diesem Versuch nur geringe Menge an Kohlensäure absorbiert. Die durch Ausschütteln

[46]) Bruhat u. Thomas C. r. 181, 218 (1923) C. r. 183, 297—99 (1925)

durch 10%ige Sodalösung gewonnene Säure betrug 2 gr. Die erhaltene Säure reduzierte in sodaalkalischer Lösung sofort $KMnO_4$-Lösung. Durch Destillation konnte eine geringe Menge Δ_3-Cyclohexencarbonsäure gewonnen werden. Dagegen ließ sich eine weitere Aufarbeitung wegen der geringen Substanzmenge, und da nach der Destillation der geringe Rückstand verharzt war, nicht durchführen. In dem Säuregemisch verlief der Nachweis von Halogen negativ. Die im Aether gebliebenen neutralen Produkte bestanden in der Hauptsache aus *unverändertem Chlorbromcyclohexan,* und es konnten bei 98^0—103^0 13 mm 26 gr dieses Halogenids wiedergewonnen werden. Trotz wiederholter Versuche wurde kein günstigeres Resultat erreicht.

Neutrale Produkte.

I. Fraktion	34^0—50^0	20 gr	
II. „	50^0—$62{,}5^0$	8 „	(Thermometer steigt nicht weiter)
III. „	98^0 13 mm—103^0 13 mm	20 „	(Chlorbromcyclohexan)

In einem neuen Versuch wurden 10 gr Magnesium mit 20 gr Chlorbromcyclohexan in Reaktion gebracht und nach deren Beendigung die klare ätherische Lösung der Grignardverbindung auf Eis gegossen und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. In der im Scheidetrichter vom Aether getrennten wässerigen Schicht wurde der Chlor- und Bromgehalt bestimmt (Analyse 1). Die Magnesiumspäne wurden mit absolutem Aether gewaschen und dann mit Wasser ausgelaugt, das Wasser mit Salpetersäure angesäuert und darin ebenfalls der Chlor- und Bromgehalt bestimmt (Analyse 2).

Analyse 1:

$$\begin{array}{rr} 26{,}4402 & 26{,}2965 \\ 25{,}6548 & 25{,}6548 \end{array}$$

0,7854 gr AgCl + AgBr 0,6417 gr AgCl

$$\begin{aligned} p &= 0{,}7854 \\ q &= 0{,}6417 \\ p-q &= 0{,}1437 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} AgBr &= 4{,}2241\ (0{,}1437) = 0{,}608\ \text{gr} = 77{,}5\,\% \\ AgCl &= 0{,}1774 \qquad\qquad\quad = 22{,}5\,\% \end{aligned}$$

Analyse 2:

25,2626		25,2360	
25,0210		25,0210	
0,2416 gr	AgCl +	AgBr	0,2150 gr AgCl

p = 0,2416
q = 0,2150
p—q = 0,0266 gr
AgBr = 0,1122 gr = 46,5 %
AgCl = 0,1295 gr = 53,5 %.

C. Zusammenfassung

1. Durch katalytische Hydrierung von Hydrochinon wurde mit Hilfe eines neuen, hochaktiven Katalysators mit quantitativer Ausbeute fast reines cis-Chinit hergestellt.

2. Vom Chinit ausgehend, wurden mit guten Ausbeuten die Dihalogenverbindungen des Cyclohexans, das 1,4-Dichlorcyclohexan, 1,4-Dibromcyclohexan und 1-Chlor-4-Bromcyclohexan in beiden stereoisomeren Formen, darunter erstmalig das cis- und trans-1-Chlor-4-Bromcyclohexan hergestellt.

3. Die bisher noch nicht durchgeführte systematische Untersuchung dieser zweifach halogenierten Kohlenwasserstoffe auf ihre Reaktionen gegenüber Magnesium zeigte, daß 1,4-Dichlorcyclohexan und 1,4-Dibromcyclohexan mit mehr als einem Atom Magnesium zu reagieren vermögen.

4. Die Reaktionsfähigkeit des Dichlorcyclohexans ist geringer als die des Chlorcyclohexans, die des Dibromcyclohexans naturgemäß größer als die des Dichlorcyclohexans. Chlorbromcyclohexan reagiert nur in sehr geringem Maße mit Magnesium.

5. Um einen Einblick über Bildung und Reaktionsfähigkeit der gebildeten Grignardverbindungen zu erhalten, wurden diese mit Wasser und mit Kohlensäure umgesetzt.

6. Die Zersetzung der Organomagnesiumverbindung des 1,4-Dichlorcyclohexans mit Wasser ergab vorwiegend Cyclohexan und Cyclohexen.

7. Die Reaktion der Organomagnesiumverbindung mit Kohlensäure und deren Zersetzung mit Wasser lieferte neben einer Reihe neutraler Produkte vorwiegend ein Carbonsäuregemisch, aus welchem cis-Hexahydrotherephtalsäure, trans-Hexahydrotherephtalsäure und Δ_3-Cyclohexencarbonsäure isoliert wurde.

8. Die Reaktion der Organomagnesiumverbindung des reinen trans-1,4-Dichlorcyclohexans mit Kohlensäure lieferte trans-Hexahydrotherephtalsäure und Δ_3-Cyclohexencarbonsäure.

9. Die Zersetzung der Grignardverbindungen des 1,4-Dibromcyclohexans lieferte cis- und trans-Hexahydrotherephtalsäure und eine erhöhte Ausbeute an neutralen Produkten.

10. Die Zersetzung der Grignardverbindung des 1-Chlor-4-Bromcyclohexans ergab Δ_3-Cyclohexencarbonsäure.

Die Dihalogenide des Cyclohexans reagieren mit Magnesium unter Bildung der Dimagnesiumverbindung und gleichzeitig unter Abspaltung eines HCl-Moleküls und Bildung des entsprechenden ungesättigten Körpers.

Die Reaktion von Magnesium mit 1,4-Dichlorcyclohexan und 1,4-Dibromcyclohexan führte zu den gleichen Produkten.

Trotz der voraussehbaren höheren Reaktionsfähigkeit des Broms bei dem 1-Chlor-4-Bromcyclohexan ließ sich Chlorhexahydrobenzoesäure nicht darstellen.

Lebenslauf

Ich, *Gustav* Adolf Heintke, Sohn des Studienrats i. R. Hermann Heintke und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Schauffert, bin am 15. Mai 1910 in Freystadt (Niederschlesien) geboren. Ich besuchte die Vorschule und Städt. Oberrealschule in Schweidnitz, sowie die Ev. Oberrealschule am Nikolaitor in Breslau, wo ich 1930 mein Abiturientenexamen ablegte. Ich studierte seit W.-S. 1930/31 an der T. H. Breslau, an der ich 1936 mein Diplom-Hauptexamen bestand. Seit Februar 1935 war ich Hilfsassistent am Institut für Chemische Technologie und seit Januar 1937 mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt. Seit 1. September 1938 bin ich bei der Niederschlesischen Bergbau-A.-G. als Chemiker tätig.